

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

24.02.00

REC'D 14 APR 2000

WIPO PCT

5800/1043

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 2月26日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第050897号

出願人

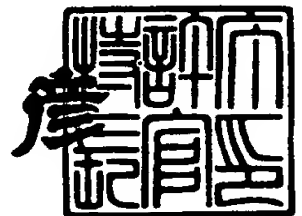
Applicant(s):

キレスト株式会社
中部キレスト株式会社PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月31日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3021261

【書類名】 特許願

【整理番号】 25099

【提出日】 平成11年 2月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 3/00 106

【発明の名称】 金属キレート形成性繊維及びその製法、並びに該繊維を用いた金属イオン捕捉法及び金属キレート繊維

【請求項の数】 18

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部キレスト株式会社 四日市工場内

【氏名】 南部 信義

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部キレスト株式会社 四日市工場内

【氏名】 伊藤 治

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部キレスト株式会社 四日市工場内

【氏名】 佐藤 志保

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部キレスト株式会社 四日市工場内

【氏名】 土井 貴雄

【特許出願人】

【識別番号】 592211194

【住所又は居所】 大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号

【氏名又は名称】 キレスト株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 596148629

【住所又は居所】 大阪市阿倍野区旭町 1 丁目 2 番 7 - 1 1 0 2 号

【氏名又は名称】 中部キレスト株式会社

【代理人】

【識別番号】 100067828

【弁理士】

【氏名又は名称】 小谷 悦司

【選任した代理人】

【識別番号】 100075409

【弁理士】

【氏名又は名称】 植木 久一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属キレート形成性繊維及びその製法、並びに該繊維を用いた金属イオン捕捉法及び金属キレート繊維

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 天然繊維又は再生繊維の繊維分子中に、反応性二重結合とグリシジル基を分子中に有する架橋反応性化合物を介して、グリシジル基との反応性を有するアミノジカルボン酸、アミノカルボン酸、チオカルボン酸およびリン酸よりなる群から選択される少なくとも1種の金属キレート形成性化合物が結合していることを特徴とする金属キレート形成性繊維。

【請求項 2】 前記架橋反応性化合物が、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテルよりなる群から選択される少なくとも1種である請求項 1 に記載の金属キレート形成性繊維。

【請求項 3】 前記キレート形成性化合物が、イミノジ酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、リン酸よりなる群から選択される少なくとも1種である請求項 1 または 2 に記載の金属キレート形成性繊維。

【請求項 4】 前記キレート形成性化合物がイミノジ酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸である請求項 3 に記載の金属キレート形成性繊維。

【請求項 5】 前記天然繊維又は再生繊維が植物性繊維である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の金属キレート形成性繊維。

【請求項 6】 植物性繊維がセルロース系繊維である請求項 5 に記載の金属キレート形成性繊維。

【請求項 7】 前記天然繊維が動物性繊維である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の金属キレート形成性繊維。

【請求項 8】 前記繊維が粉末状である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の金属キレート形成性繊維。

【請求項 9】 前記繊維がフィルター素材である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の金属キレート形成性繊維。

【請求項 10】 天然繊維又は再生繊維の繊維分子に、反応性二重結合とグ

リシジル基を分子中に有する架橋反応性化合物を、レドックス触媒を用いてグラフト重合反応させた後、これに、エポキシ基との反応性を有するアミノジカルボン酸、チオカルボン酸およびリン酸よりなる群から選択される少なくとも1種の金属キレート形成性化合物を結合させることを特徴とする金属キレート形成性繊維の製法。

【請求項 11】 前記架橋反応性化合物が、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテルよりなる群から選択される少なくとも1種である請求項 10 に記載の製法。

【請求項 12】 前記キレート形成性化合物が、イミノジ酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、リン酸よりなる群から選択される少なくとも1種である請求項 10 または 11 に記載の製法。

【請求項 13】 レドックス触媒が、2 価鉄塩と過酸化水素及び二酸化チオ尿素を組み合わせたものである請求項 10 ～ 12 のいずれかに記載の製法。

【請求項 14】 天然繊維または再生繊維を 2 価鉄塩で予め処理した後、過酸化水素及び二酸化チオ尿素を作用させることによってグラフト重合反応を行なう請求項 13 に記載の製法。

【請求項 15】 前記請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載された金属キレート形成性繊維を、金属イオンを含む水性液と接触させ、該水性液中の金属イオンを捕捉することを特徴とする金属イオン捕捉法。

【請求項 16】 前記請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載された金属キレート形成性繊維を、金属イオンを含む油性液と接触させ、該油性液中の金属イオンを捕捉することを特徴とする金属イオン捕捉法。

【請求項 17】 前記請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載された金属キレート形成性繊維を、金属イオンを含む気体と接触させ、該気体中の金属イオンを捕捉することを特徴とする金属イオン捕捉法。

【請求項 18】 前記請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載された金属キレート形成性繊維が、金属とキレート結合したものであることを特徴とする金属キレート繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な金属キレート形成性繊維およびその製法、並びにこの繊維を用いた金属イオン捕捉法および金属キレート繊維に関し、このキレート形成性繊維は、例えば水中に微量存在する金属イオン、特に銅、亜鉛、ニッケル、コバルト等の有害重金属イオンを、低pH域においても選択的に効率よく吸着する性能を備えており、工場廃水や飲料水、油の浄化などに幅広く有効に利用でき、また該繊維が金属とキレート結合した金属キレート繊維は、キレート結合した該金属の活性を利用して、各種の触媒、抗菌・殺菌剤、電磁波シールド材、光遮蔽材、着色衣料・装飾品、肥料、金属防錆剤等として有効に活用できる。

【0002】

【従来の技術】

産業廃水等には様々の有害金属イオンが含まれていることがあり、環境汚染防止の観点からそれら有害金属イオンは、排水処理によって可及的に除去する必要がある、またそれらの有害重金属イオンには、重金属等として有効に活用できるものも多く、これを分離・回収し2次資源として有効に活用可能にすれば一石二鳥である。

【0003】

ところで、用廃水中等に含まれる有害金属イオンの除去あるいは有益金属イオンの捕捉にはイオン交換樹脂が広く利用されているが、低濃度の金属イオンを選択的に吸着する効果は必ずしも満足し得るものとは言えない。

【0004】

また、重金属イオンとの間でキレートを形成してこれらを選択的に捕捉する性質を持ったキレート樹脂は、金属イオン、特に重金属イオンに対して優れた選択捕捉能を有しているので、水処理分野での重金属の除去や捕捉などに利用されている。しかしながら、キレート樹脂の大半はジビニルベンゼン等の架橋剤によって剛直な三次元構造が与えられたビーズ状であるため疎水性が高く、樹脂内部への金属イオンや再生剤の拡散速度が遅いため、処理効率にも問題がある。更に、

再生せずに使い捨てにするタイプのものでは焼却処分が困難であるため、使用済み樹脂を如何に減容化するかも大きな問題となってくる。

【 0 0 0 5 】

こうしたビーズ状キレート形成樹脂の問題点を改善するものとして、繊維状のキレート樹脂が提案されている（特許第 2 7 7 2 0 1 0 号）。該繊維状のキレート樹脂は、比表面積が大きく、金属イオンの吸・脱着点となるキレート形成性官能基が表面に存在するため、高い吸・脱着性を示すが、基材がオレフィンあるいはハロゲン化オレフィンの重合体であるため焼却処分が困難であり、しかも、焼却処理時にダイオキシンなどの有害ガスが発生するという問題も生じてくる。また、該繊維状キレート樹脂はその製法、即ち金属キレート活性を付与するための改質処理が煩雑であり、電離性放射線などを用いた特殊な方法を採用しなければならないため、設備面、安全性、製造コスト等の点で改善すべき点も多い。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その第 1 の目的は、有害重金属イオン等に対して優れた捕捉性能を有している他、焼却処理などが容易であり、しかも簡単かつ安全な方法で安価に製造することのできる繊維状の金属キレート材を提供することにある。第 2 の目的は、その様な金属キレート形成性繊維を、簡単且つ安全に効率よく製造することのできる方法を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

また本発明の第 3 の目的は、上記金属キレート形成性繊維を使用することによって、水性液や油性液、更には排ガス等の気体中に微量含まれる金属イオンを簡単な方法で効率よく捕捉することのできる方法を提供することにある。更に本発明の第 4 の目的は、上記キレート形成繊維の表面に様々の金属をキレート結合させ、該金属の触媒活性や抗菌活性等を有効に活用可能にした金属キレート繊維を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決することのできた本発明の金属キレート形成性繊維とは、天然繊維又は再生繊維の繊維分子中に、反応性二重結合とグリシジル基を分子中に有する架橋反応性化合物を介して、エポキシ基との反応性を有するアミノジカルボン酸、チオカルボン酸およびリン酸よりなる群から選択される少なくとも1種の金属キレート形成性化合物が結合しているところに要旨がある。

【0009】

上記架橋反応性化合物として特に好ましいのは、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテルであり、これらは単独で使用してもよく、あるいは必要により2種以上を併用することができる。また前記キレート形成性化合物の好ましい具体例としては、イミノジ酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、リン酸等が例示され、これらも単独で使用し得る他、2種以上を適宜併用することが可能である。これら金属キレート形成性化合物の中でも特に好ましいのはイミノジ酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸である。

【0010】

また上記天然繊維又は再生繊維としては、ビスコース等の再生繊維を含めたセルロース系繊維などの植物性繊維、あるいは羊毛や絹等の動物性繊維が挙げられ、これらの繊維は短繊維状の粉末状、或いはシート状やマット状、不織布状等のフィルター素材として使用できる。

【0011】

また本発明の製法は、上記金属キレート形成性繊維を工業的に効率よく製造することのできる方法を特定するもので、その構成は、天然繊維又は再生繊維の繊維分子に、反応性二重結合とグリシジル基を分子中に有する架橋反応性化合物を、レドックス触媒を用いてグラフト重合反応させた後、これに、エポキシ基との反応性を有するアミノジカルボン酸、チオカルボン酸およびリン酸よりなる群から選択される少なくとも1種のキレート形成性化合物を付加反応させるところに特徴を有している。

【0012】

ここで使用される好ましい架橋反応性化合物としては、メタクリル酸グリシジ

ル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル等が例示され、これらは単独で使用し得る他、必要により2種以上を併用することが可能である。またキレート形成性化合物の好ましい具体例としては、イミノジ酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、リン酸等が挙げられ、これらも単独で使用し、或いは2種以上を併用できる。

【0013】

この製法を実施する際に用いられる好ましいレドックス触媒は、2価鉄塩と過酸化水素及び二酸化チオ尿素を組み合わせたものであり、特に、天然繊維や再生繊維を2価鉄塩で予め処理した後、過酸化水素及び二酸化チオ尿素を作用させてグラフト重合反応を行なう方法を採用すれば、天然繊維や再生繊維に架橋反応性化合物をより効率よく反応させることができ、その後の金属キレート形成性化合物の導入量も高められてより高いキレート活性を付与できるので好ましい。

【0014】

更に本発明に係る金属イオン捕捉法は、上記金属キレート形成性繊維を、金属イオンを含む水性液や油性液、或いは排ガス等の気体と接触させ、これらの中に含まれる金属イオンをキレート捕捉するところに特徴を有している。また、上記金属キレート形成性繊維が金属とキレート結合した金属キレート繊維は、当該金属の種類に応じて触媒活性や抗菌活性などを示すものとなるので、該金属キレート繊維も本発明の範囲に含まれる。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の金属キレート形成性繊維は、基材が天然繊維又は再生繊維、具体的にはセルロース系繊維などの植物性繊維あるいは絹、羊毛などの動物性繊維で、繊維分子中に水酸基やアミノ基などの極性基を有しているため親水性であり、水性液などに対して優れた濡れ性を示す。

【0016】

しかも該繊維分子は、レドックス触媒の存在下で、二重結合とグリシジル基を分子中に有する架橋反応性化合物と反応させることによって、該架橋反応性化合物を繊維分子中に容易に導入することができる。そして、該架橋反応性化合物の

導入後、グリシジル基との反応性を有するキレート形成性化合物、好ましくはイミノジ酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、リン酸などを反応させることにより、繊維分子に容易に金属キレート形成能を付与することができる。

【0017】

その結果、天然繊維や再生繊維の分子表面に無数の金属キレート形成性官能基が導入されたものとなり、該キレート形成性官能基の中に存在する窒素原子、硫黄原子、カルボキシル基などが銅、亜鉛、ニッケル、コバルト等の重金属イオンに対して優れた選択吸着性を発揮する。しかもそれらキレート形成性官能基は繊維分子にグラフトした状態で表面に露出しているので、この金属キレート形成性繊維は、該キレート形成性官能基の存在によって優れた金属イオン選択吸着活性を発揮する。

【0018】

本発明の金属キレート形成性繊維の基材となる天然繊維や再生繊維の種類は特に限定されず、綿、麻、木材などを始めとする種々の植物性繊維；キュブラ、レーヨン、ポリノジック、アセテート等の再生繊維；絹、羊毛などを始めとする動物性繊維がすべて包含される。

【0019】

上記基材繊維の形状にも格別の制限はなく、長繊維のモノフィラメント、マルチフィラメント、短繊維の紡績糸あるいはこれらを織物状もしくは編物状に製織もしくは製編した布帛、更には不織布であってもよく、また2種以上の繊維を複合もしくは混紡した繊維や織・編物を使用することができる。また木材パルプや紙、更には木材片や木材チップ、薄板などを使用することも可能である。

【0020】

更に被処理流体との接触効率を上げるため、上記基材繊維を短繊維状の粉末あるいはフィルター状の素材を使用することも有効である。

【0021】

ここで用いられる短繊維粉末の好ましい形状は、長さ0.01～5mm、好ましくは0.03～3mmで、単繊維径が1～50 μ m程度、好ましくは5～30

μm であり、アスペクト比としては1～600程度、好ましくは1～100程度のものである。

【0022】

この様な短繊維状の粉末素材を使用すれば、金属イオンを含む水性あるいは油性液に該短繊維粉末状の金属キレート形成性繊維を添加して攪拌し、通常の濾過処理を行うという非常に簡単な方法で、且つ短時間で被処理流体中に含まれる金属イオンを効率よく捕捉して清浄化することができる。また場合によっては、該短繊維粉末状の金属キレート形成性繊維をカラム等に充填して被処理流体を通過させることによって、同様の金属イオン捕捉効果を得ることができる。また短繊維状の粉末素材に、前述した様な方法でキレート形成性官能基を導入してから抄紙等の加工を行なえば、金属キレート捕捉能を有する濾過材を容易に得ることができる。

【0023】

更に、この様にして得られる短繊維粉末状のキレート捕捉材に銅や銀の如き殺菌作用を有する金属を捕捉させた金属キレート繊維は、樹脂等に練り込んで抗菌性を付与したり、酸化還元作用を有する金属イオンを捕捉させた金属キレート繊維は、触媒として使用することも可能である。

【0024】

またフィルター状の素材も格別特殊なものではなく、その用途に応じて任意の繊維間隙を有する織・編物もしくは不織布などからなる単層もしくは複層構造のマット状に成形して適当な支持体に組み付けた構造、あるいは通液性支持筒の外周側に紐状の繊維を綾巻状に複数層巻回した構造、または同繊維からなる織・編物もしくは不織布シートをプリーツ状に折り曲げて支持部材に装着した構造、同繊維を用いて作製した織・編物や不織布を袋状に成形したバグフィルタータイプなど、公知の全てのフィルター素材が同様に使用できる。

【0025】

これらフィルター状の素材を使用する場合も、該フィルター状の繊維素材に前述の様な架橋反応性化合物をグラフトさせた後、繊維分子にグラフト結合した該架橋反応性化合物のグリシジル基に金属キレート形成性化合物を付加反応させて

金属キレート形成性官能基を導入し、これを上記の様なフィルター状に加工して使用すれば良いが、この他、上記繊維素材をフィルター状に加工してフィルター装置内へ組み込み、該装置内に組込まれた繊維フィルターに架橋反応性化合物を含む処理液を接触させてグラフト重合反応させ、更に金属キレート形成性化合物と接触させることにより、繊維フィルターに事後的に金属キレート形成性官能基を導入することも可能である。

【0026】

この様に、フィルター状の繊維素材に金属キレート形成性官能基を導入すれば、キレート捕捉能と不溶性夾雑物捕捉能を併せ持ったフィルターを得ることができ、被処理液や被処理ガス中に含まれる不溶性夾雑物の大きさに応じた網目サイズとなる様に繊維密度を調整した繊維素材を使用することにより、被処理液や被処理ガスが該フィルターを通過する際に、該被処理液や被処理ガス中に含まれるイオンがキレート形成性官能基によって捕捉されると共に、不溶性夾雑物は該フィルターの網目によって通過を阻止され、金属イオンと不溶性介在物の除去を同時に達成することが可能となる。

【0027】

このとき、使用する繊維素材の太さや織・編密度、積層数や積層密度などを調整し、また紐状のキレート形成性繊維を複数層に巻回してフィルターとする場合は、巻回の密度や層厚、巻回張力などを調整することによって、繊維間隙間を任意に調整できるので、被処理流体中に混入している不溶性夾雑物の粒径に応じて該繊維間隙間を調整すれば、必要に応じた清浄化性能のフィルターを得ることができる。

【0028】

本発明の金属キレート形成性繊維を製造するに際し、繊維基材に金属キレート形成性官能基を固定化させるための架橋反応性化合物としては、分子中に反応性二重結合とグリシジル基を有する化合物が使用される。そして、該架橋反応性化合物を、後述する様なレドックス触媒の存在下で繊維基材と接触反応させることにより、反応性二重結合が繊維分子と反応し、反応性官能基としてグリシジル基を有する基が繊維分子中にペンダント状にグラフト付加する。

【0029】

そして、このグラフト付加反応物に、グリシジル基との反応性官能基を有する金属キレート形成性化合物を反応させると、該反応性官能基がグラフと付加した前記架橋反応性化合物のグリシジル基と反応し、繊維分子中に金属キレート形成性官能基が導入されることになる。

【0030】

従って、ここで使用される架橋反応性化合物としては、繊維分子へのグラフト付加反応性を有すると共に、金属キレート形成性化合物との反応を実現するため、分子中に反応性二重結合とグリシジル基の双方を有する化合物であれば全て有効に使用できるが、天然繊維や再生繊維基材により効率よくグラフト付加すると共に、その後の金属キレート形成性化合物の導入反応もより効率よく遂行し得るものとして特に好ましいのは、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテルであり、中でも、繊維分子への導入の容易性や原料の入手容易性等を考慮して最も好ましいのはメタクリル酸グリシジルである。

【0031】

また金属キレート形成性化合物質としては、グリシジル基との反応性を有するアミノジカルボン酸、チオカルボン酸およびリン酸が選択される。これらの化合物は、グリシジル基に対して高い反応性を有しており、繊維分子中に導入された架橋反応性化合物のグリシジル基に対してほぼ等モル量反応する。しかもそれらは金属イオンに対して高いキレート形成能を有しているので、これらの化合物を使用することによって、繊維分子中に金属キレート形成性官能基を高い反応率で効率よく導入することができる。

【0032】

上記金属キレート形成性化合物の中でも、反応効率やキレート捕捉能、原料の入手容易性、コスト等を総合的に考慮して特に好ましいのはイミノジ酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、リン酸であり、中でも特に好ましいのはイミノジ酢酸、エチレンジアミン三酢酸、チオグリコール酸である。

【0033】

また本発明に係る金属キレート形成性繊維の製法は、前述した如く天然繊維または再生繊維の分子内に、架橋反応性化合物を介して金属キレート形成性化合物を効率よく簡単に導入することのできる方法として位置付けられるもので、前記架橋反応性化合物をレドックス触媒を用いて繊維分子にグラフト重合反応させた後、前記キレート形成性化合物を付加反応させる方法が採用される。

【0034】

レドックス触媒としては、酸化剤として過酸化水素、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキシド等が、また還元剤として2価鉄塩、二酸化チオ尿素、クロムイオン、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン等が挙げられ、前記架橋反応性化合物を繊維分子内に効率よくグラフト重合反応させるには、過酸化水素、2価鉄塩、二酸化チオ尿素の組み合わせが最も好ましい。

【0035】

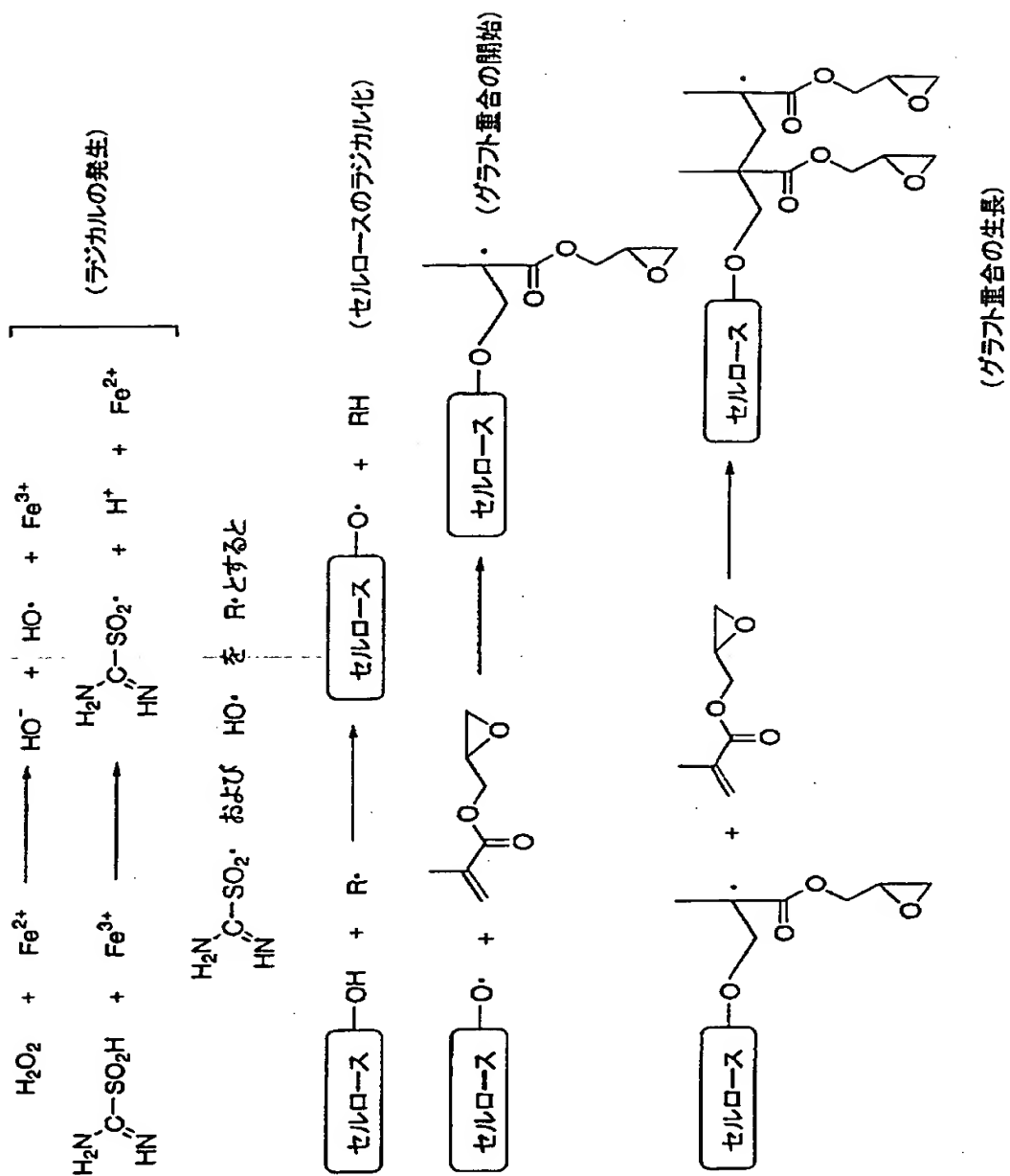
天然又は再生繊維分子へのグラフト重合反応効率を更に高めるための具体的手法としては、該繊維を予め2価鉄塩で処理した後、過酸化水素および二酸化チオ尿素を作用させる方法であり、この方法を採用すれば、比較的緩和な条件でも短時間の処理で高いグラフト重合反応率を得ることができるので好ましい。

【0036】

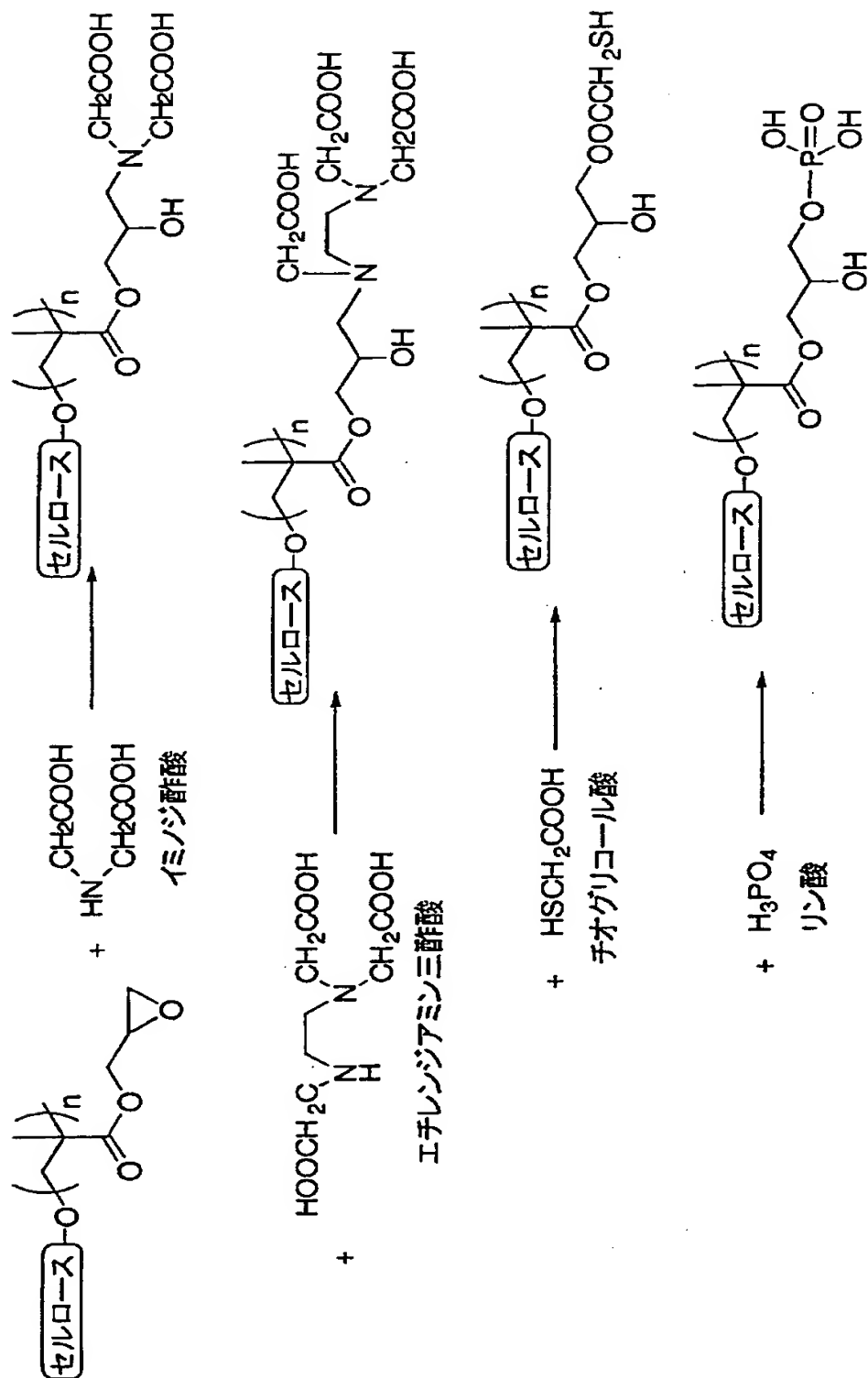
過酸化水素、2価鉄塩、二酸化チオ尿素の組み合わせによる天然繊維への前記架橋反応性化合物のグラフト重合反応を例示すると下記の通りである。

【0037】

【化 1】

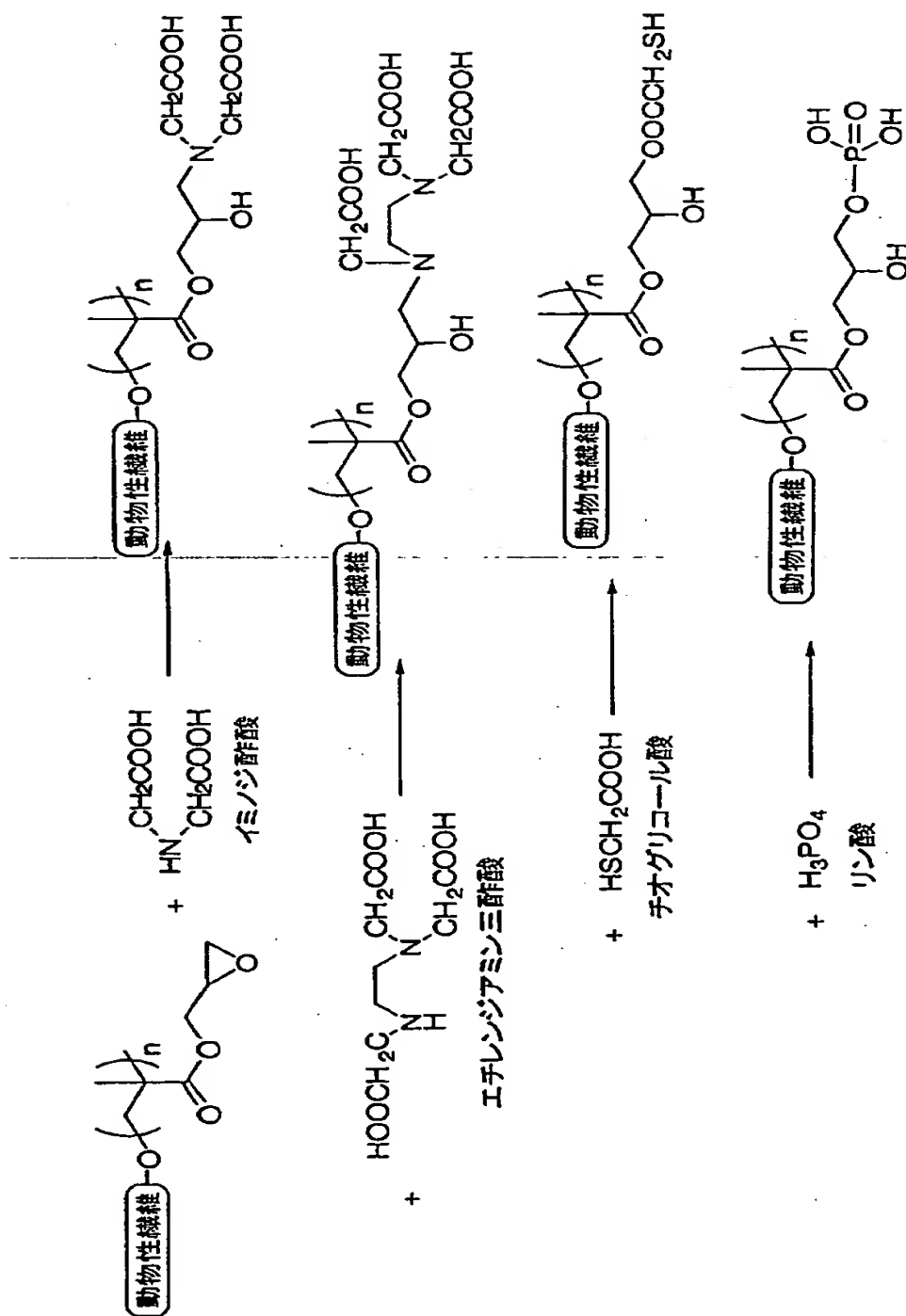


【化 3】



【0041】

【化4】



【0042】

前記架橋反応性化合物を用いて金属キレート形成性官能基を天然繊維分子内に

導入する際の反応は特に制限されないが、好ましい方法を示すと下記の通りである。

【0043】

即ち、天然又は再生繊維を予め2価鉄塩水溶液に室温で1～30分程度浸漬し、その後洗浄してから、過酸化水素水、二酸化チオ尿素および架橋反応性化合物（必要により乳化剤などの均一反応促進剤）を含む水溶液に浸漬し、40～100℃で10分～5時間程度反応させる方法である。

【0044】

この方法によれば、架橋反応性化合物が繊維分子中の水酸基やアミノ基に効率よくグラフト重合反応し、前記金属キレート形成性化合物と容易に反応するグリシジル基を繊維分子内に効率よく導入することができる。

【0045】

次いで、上記反応よりグリシジル基の導入された繊維と前記キレート形成性化合物を、水やN，N'-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒中で、必要により反応溶媒を用いて50～100℃で10分～数十時間程度反応させると、前記金属キレート形成性化合物中のアミノ基や酸基が前記グリシジル基と反応し、繊維分子中に金属キレート形成性官能基が導入される。

【0046】

天然または再生繊維に対する前記金属キレート形成性化合物の導入量は、繊維分子中の反応性官能基の量を考慮し、その導入反応に用いる架橋反応性化合物の量、あるいは金属キレート形成性化合物の量や反応条件などによって任意に調整できるが、繊維に十分な金属イオン捕捉能を与えるには、下記式によって計算される置換率が10重量%程度以上、より好ましくは20重量%程度以上となる様に調整することが望ましい。

置換率（重量%）＝〔（置換基導入後の繊維重量－置換基導入前の繊維重量）／置換基導入前の繊維重量〕×100

（ただし置換基とは、架橋反応性化合物と金属キレート形成性化合物に由来して導入された全置換基を意味する）。

【0047】

金属イオン捕捉能を高めるうえでは、上記置換率は高い程好ましく、従って置換率の上限は特に規定されないが、置換率が高くなり過ぎると置換基導入繊維の結晶性が高くなって繊維が脆弱になる傾向があり、また濾材やフィルター等として用いる場合には金属イオン捕捉材として使用する際の圧力損失が高くなる傾向が生じてくるので、金属イオン捕捉材としての実用性や経済性などを総合的に考慮すると、置換率は200重量%程度以下、より好ましくは100重量%程度以下に抑えることが望ましい。ただし、天然繊維の種類や形状、架橋反応性化合物やキレート形成性化合物の種類、あるいは用途等によっては、150～200重量%といった高レベルの置換率とすることにより、金属イオン捕捉能を高めることも可能である。

【0048】

上記の様にして得られる金属キレート形成性繊維は、前述の如く用いるベース繊維の性状に応じてモノフィラメント状、マルチフィラメント状、紡績糸状、不織布状、繊維織・編物状、粉末状、フィルター状など任意の性状のものとして得ることができるが、いずれにしても細径の繊維の分子表面に導入された前記金属キレート形成性官能基の実質的に全てが、金属イオン捕捉性能を有効に発揮するので、例えば顆粒状やフィルム状などの捕捉材に比べると非常に優れた金属イオン捕捉能を発揮する。しかもこの繊維は、金属イオンの選択吸着性能が非常に優れているため、被処理流体のpHその他の条件を変えることにより、目的とする金属のみを選択的に捕捉することもできる。

【0049】

従ってこの繊維を金属イオンを含む液や気体と接触させ、具体的には該繊維を任意の厚さで積層したり或はカラム内に充填して被処理液や被処理気体を通すと、被処理水や被処理油、被処理排ガス中に含まれる金属イオン成分を効率よく捕捉除去し、あるいは特定の金属イオンを選択的に捕捉することができる。

【0050】

しかも、上記の様にして金属イオンを捕捉した繊維を、例えば塩酸や硫酸等の強酸水溶液で処理すると、キレートを形成して捕捉された金属イオンは簡単に離脱するので、こうした特性を利用すれば再生液から金属成分を有益成分として有

効に回収することも可能となる。

【0051】

また本発明にかかる金属キレート形成性繊維の更に他の利用形態として、該キレート形成性繊維に特定の活性を有する金属を捕捉させ、該金属の特性を活用できる様にした金属キレート繊維として、下記の様な利用形態も可能となる。

【0052】

①触媒活性を有する金属、例えば鉄などをキレート捕捉させ、レドックス試薬(NO_x や SO_x などの除去触媒など)として利用、

②銅、ニッケル、銀などの抗菌性金属をシート状やマット状の繊維基材に捕捉させ、抗菌もしくは殺菌性シートまたはマット(具体的には靴の中敷き、医療用寝具、トイレカバー・マット、手洗い用たおるなど)としての利用、或いはフィルター状に加工して空調機器などの浄化フィルターとしての利用、

③抗菌もしくは殺菌性金属をキレート捕捉した粉末状の繊維として例えば樹脂に練り込み、抗菌・殺菌性プラスチックを得るための素材としての利用、

④有害な窒素酸化物等を含む排ガス(地下駐車場や高速道路のトンネル排ガスなど)の清浄化フィルターとして、酸化触媒活性を示すチタンや鉄等の金属をキレート付着させ、窒素酸化物等を無害化するための金属キレート繊維触媒としての利用、

⑤銅、ニッケル等をキレート捕捉させ、有害な電磁波を吸収する電磁波シールド材としての利用、

⑥銅、コバルト、ニッケル、鉄などの有色金属イオンをキレート捕捉させ、遮光材や着色衣料、装飾品などとしての利用、

⑦カルシウム、マグネシウム、マンガン、鉄、銅、亜鉛などの如き植物に必須の微量金属をキレート捕捉させ、肥料としての利用
など様々の分野で有効に活用できる。

【0053】

【実施例】

次に本発明の実施例を示すが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施す

ることも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0054】

実施例 1

蒸留水 800 ml に、硫酸第一鉄アンモニウム・6水和物 0.2 g を溶解させた溶液に、綿布(未晒しの綿ニット) 20 g を 20℃ で 15 分間浸漬した後、遠心脱液し、蒸留水 80 ml、メタクリル酸グリシジル 6 g、非イオン系界面活性剤(日本油脂社製商品名「ノニオン OT-221」) 0.3 g、31% 過酸化水素水 0.7 g、二酸化チオ尿素 0.25 g を乳化溶解させた溶液に添加し、60℃ で 2 時間処理する。次いで、処理を終えた綿布を蒸留水で洗浄し、遠心脱液した後 60℃ で 16 時間乾燥することにより、メタクリル酸グリシジルがグラフトした綿布 24.8 g を得た。

【0055】

次に、蒸留水 800 g にイミノジ酢酸 200 g を加え、50% 水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 10 に調整し、この溶液に上記グラフト綿布を浸漬して 90℃ で 2 時間処理する。次いで十分に水洗し脱液した後、更に 5% 硫酸 100 ml に 20℃ で 30 分間浸漬した後、十分に水洗してから遠心脱液し、50℃ で 16 時間乾燥することにより、金属キレート形成性繊維(キレート繊維 A) 28.4 g (置換率 42 重量%) を得た。

【0056】

得られたキレート繊維 A の 1 g を、5 mmol / リットルの硫酸銅水溶液 1 リットルに添加し、20℃ で 20 時間攪拌した後、溶液中に残存する銅イオンを定量することによって銅捕捉能を調べたところ、キレート繊維 A の 1 g 当たり 1 mmol の銅捕捉能を発揮していることが確認された。

【0057】

一方比較のため、上記キレート繊維 A に代えて、市販のビーズ状スチレン-イミノジ酢酸系キレート樹脂(三菱化学社製商品名「ダイヤイオン CR11」)を使用した以外は上記と同様にして銅捕捉能を調べたところ、該キレート樹脂 1 g 当たりの銅捕捉量は 0.7 mmol であることが確認された。

【0058】

(pH吸着依存性試験)

本発明のキレート繊維A 0.05 gを、夫々約1 mmol / リットルの銅、亜鉛、ニッケルおよびコバルトを含有し、pHを0~10に調整した希硫酸水溶液 50 mlに添加し、20℃で20時間攪拌した後の各金属イオンの吸着量を調べ、市販キレート樹脂と比較した。キレート繊維Aを用いたときの吸着結果は図1に示す通りであり、銅、亜鉛、ニッケル、コバルトのいずれの金属イオンに対しても優れた捕捉効果を示し、且つ中性付近はもとより低pH域においても高い吸着活性を示すことがわかる。市販キレート樹脂の結果は図2に示す通りであり、各金属においてpH 2以下では吸着性能が顕著に乏しく、pH依存性が高いことがわかる。

【0059】

(銅イオン吸着速度試験)

本発明のキレート繊維Aの銅イオン吸着速度を確認するため、キレート繊維A 1 gを、銅イオン濃度100 ppmの硫酸銅水溶液1リットルに添加し、該溶液中の銅イオン濃度の経時変化を調べた。

【0060】

結果は図3に示す通りであり、市販のビーズ状キレート樹脂を用いた場合は、銅イオンの捕捉量が飽和するのに約4時間もかかるのに対し、本発明のキレート繊維Aを使用すると、銅イオンの捕捉量は約1時間でほぼ飽和しており、約4倍の吸着捕捉速度を有していることがわかる。

【0061】

(破過曲線測定試験)

キレート繊維A 1 gを直径5 mmのガラスカラム内に充填し、銅イオン濃度100 ppmの硫酸銅水溶液を $SV = 100 \text{ hr}^{-1}$ の流速で流し、留出液の銅イオン濃度を測定することによって破過曲線を求めた。

【0062】

結果は図4に示す通りであり、市販のキレート樹脂を用いた場合は、銅イオンが十分に捕捉されないうちに流出してしまうのに対し、本発明のキレート繊維Aを使用すると、キレート繊維の金属捕捉能が飽和するまではほぼ完全な金属捕捉

能を発揮しており、これらの結果からも本発明のキレート繊維は卓越した金属イオン捕捉能を有していることを確認できる。

【0063】

実施例 2

前記実施例 1 において、綿布(未晒しの綿ニット)に代えて粉末セルロース(日本製紙社製商品名「KC フロック W-100」) 20 g を使用した以外は実施例 1 と同様にして、金属キレート形成性繊維(キレート繊維 B) 30.0 g (置換率 50 重量%) を得た。得られたキレート繊維 B を用いて同様の吸着試験を行ったところ、キレート繊維 B の 1 g 当たり 1.2 mmol の銅捕捉能を発揮することが確認された。

【0064】

実施例 3

綿製の紡績糸をステンレス製のコア材に綾巻き状に巻回した市販のカートリッジフィルター(アドバンテック東洋社製、商品名「TCW-1-CSS」: 公称孔径 1 μ m) を、ポリプロピレン製ハウジング(アドバンテック東洋社製、商品名「1PP-1-FS-000」) に装着し、これに、硫酸第一鉄アンモニウム 2.5 g を蒸留水 10 リットルに溶解した溶液を、循環ポンプを用いて 15 リットル/分の流速で 20℃×15 分間循環させた後排液し、蒸留水 5 リットルを同様に循環させて洗浄した。

【0065】

次にメタクリル酸グリシジル 60 g、非イオン界面活性剤(日本油脂社製、商品名「ノニオン OT-221」) 3.0 g、31% 過酸化水素水 6.5 g、二酸化チオ尿素 2.5 g を、蒸留水 8 リットルに溶解した溶液を、同様に 60℃×2 時間循環させ、綿紡績糸分子中にメタクリル酸グリシジルをグラフトさせ、次いで反応液を排出した後、蒸留水 3 リットルを循環させて洗浄した。

【0066】

次に、蒸留水 4 リットルにイミノジ酢酸 1 kg を添加し、50% 水酸化ナトリウム水溶液を用いて、pH 10 に調整した溶液を、グリシジルメタクリレートグラフトさせた前記フィルターに 80℃で 2 時間循環後、排液・洗浄を繰り返し

、次に5%硫酸5リットルを循環させた後、蒸留水を用いて洗浄液が中性になるまで循環・廃液を繰り返して金属キレート形成性フィルター（キレート繊維C）を得た。

【0067】

この金属キレート形成性フィルターを、前記ポリプロピレン製ハウジングに装着し、硫酸銅を蒸留水に溶解して銅イオン濃度を10ppmに調整した溶液10リットルに、不溶性夾雑物として平均粒径10 μ mの二酸化珪素微粉末3.05gを分散させた試験液を15リットル／分の流速、25℃で1時間循環させた。

【0068】

その後、試験液の銅イオン濃度を定量したところ、1ppm以下に低減していることが確認された。また該試験液1リットルを孔径0.1 μ mのメンブランフィルターに通し残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、97.5%であり、金属イオンと不溶性夾雑物とを同時に除去可能な性能を有するフィルターであることを確認した。

【0069】

実施例4

実施例1において、イミノジ酢酸水溶液に代えて30%エチレンジアミン三酢酸・3ナトリウム塩水溶液800gを使用した以外は実施例1と同様にして、金属キレート形成性繊維（キレート繊維D）27.3g（置換率36.5重量%）を得た。このキレート繊維Dを用いて実施例1と同様の吸着試験を行ったところ、キレート繊維Dの1g当たり1.0mmolの銅捕捉能を発揮することが確認された。

【0070】

実施例5

実施例1と同様にして得られたメタクリル酸グリシジルがグラフトした綿布25gを、チオグリコール酸1リットルに浸漬し、80℃で2時間加熱処理した後、蒸留水を用いて洗浄液が中性になるまで洗浄を繰り返した後、40℃で20時間乾燥することにより、金属キレート形成性繊維（キレート繊維E）27.4g（置換率37重量%）を得た。このキレート繊維Eを用いて実施例1と同様の吸

着試験を行ったところ、キレート繊維Dの1g当たり1.1mmolの銅捕捉能を発揮することが確認された。

【0071】

実施例6

実施例1において、綿布(未晒しの綿ニット)に代えてレーヨン布(レーヨントファ)20gを使用した以外は実施例1と同様にして、金属キレート形成性繊維(キレート繊維F)30.9g(置換率54.5重量%)を得た。このキレート繊維Bを用いて同様の吸着試験を行ったところ、キレート繊維Bの1g当たり1.3mmolの銅捕捉能を発揮していることが確認された。

【0072】

【発明の効果】

本発明の金属キレート形成性繊維は以上の様に構成されており、金属イオンに対して高い捕捉容量を有しているばかりでなく、捕捉速度も格段に優れており、従来のイオン交換樹脂やキレート樹脂に比べて用排水や油、気体(各種排ガス等を含む)の中の金属イオンを極めて効率良く捕捉・除去することができ、それらの清浄化を極めて効率的に行うことができる。

【0073】

しかも、金属イオンを捕捉した本発明の金属キレート形成性繊維は、鉍酸や有機酸などの酸水溶液による処理によって簡単に金属イオンを離脱するので、その再生が簡単で繰り返し使用できるばかりでなく、金属成分の濃縮採取にも利用することができる。

【0074】

また繊維基材として粉末状の繊維を使用することにより、金属イオン除去性能と濾過助剤としての性能を兼備させることができ、更にフィルター状の繊維素材を使用することにより、金属イオン捕捉性能と不溶性夾雑物除去性能を兼ね備えた清浄化作用を持たせることができる。

【0075】

また不要となった場合の焼却処分の際にも、基材が天然繊維であるため、有害な排ガスを発生せず、尚且つ焼却が容易である。

【0076】

更に本発明の製法を採用すれば、電離性放射線の如き特別の装置や処理を必要とせず、水や汎用の溶媒中での加温処理といった簡単な方法で、安全且つ簡単に高性能の金属イオン捕捉性繊維を得ることができる。

【0077】

更に、キレート捕捉させる金属イオンを積極的に選択すれば、金属キレート繊維として当該金属自体の特性、例えば触媒作用や抗菌・殺菌作用などを付与することができ、フィルター状の排ガス処理触媒、抗菌・殺菌性のシート材や空調設備のフィルター材等として幅広く有効に活用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1で得たキレート繊維Aを用いたときの、処理液pHと各種金属イオンの吸着量の関係を示す図である。

【図2】

実施例1で比較対照として用いた市販キレート樹脂を用いたときの、処理液pHと各種金属イオンの吸着量の関係を示す図である。

【図3】

実施例1で得たキレート繊維Aと市販のビーズ状キレート樹脂を使用を用いて銅イオン含有液を処理した時の、処理時間と処理液中の銅イオン濃度の関係を対比して示すグラフである。

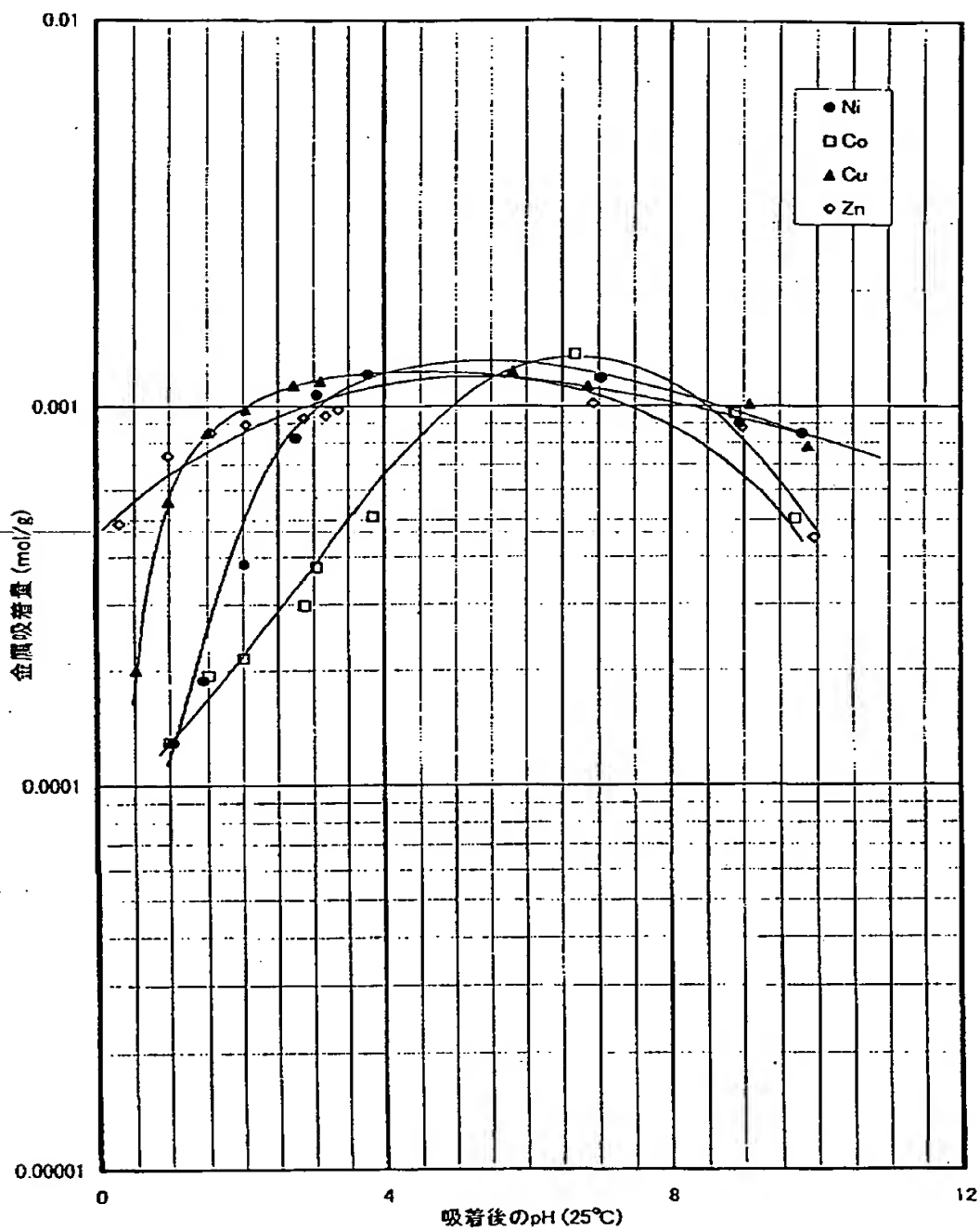
【図4】

実施例1で得たキレート繊維Aと市販のビーズ状キレート樹脂を使用し、銅イオン含有水を処理した時の、通液量と残存銅イオン濃度の関係を示すグラフである。

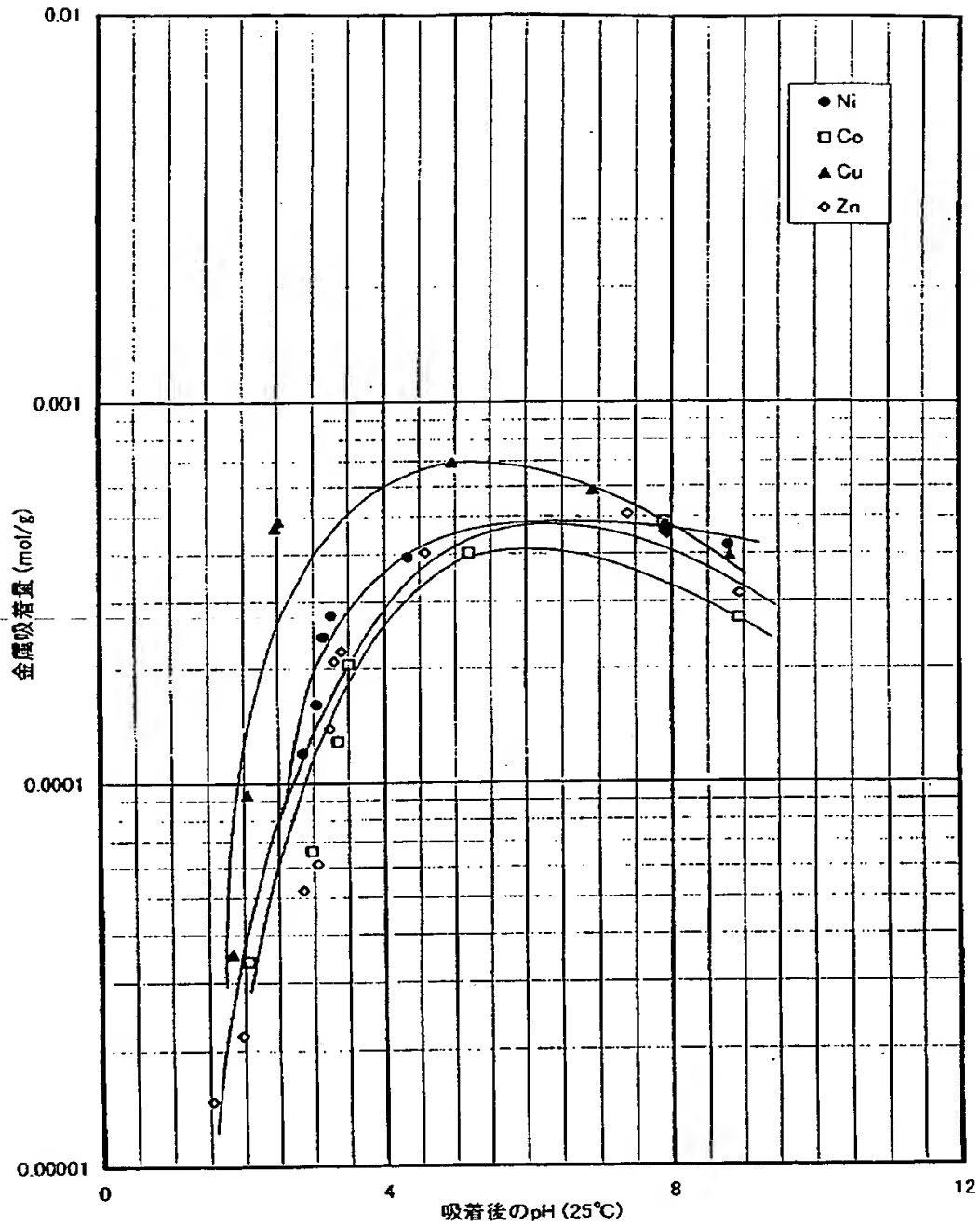
【書類名】

図面

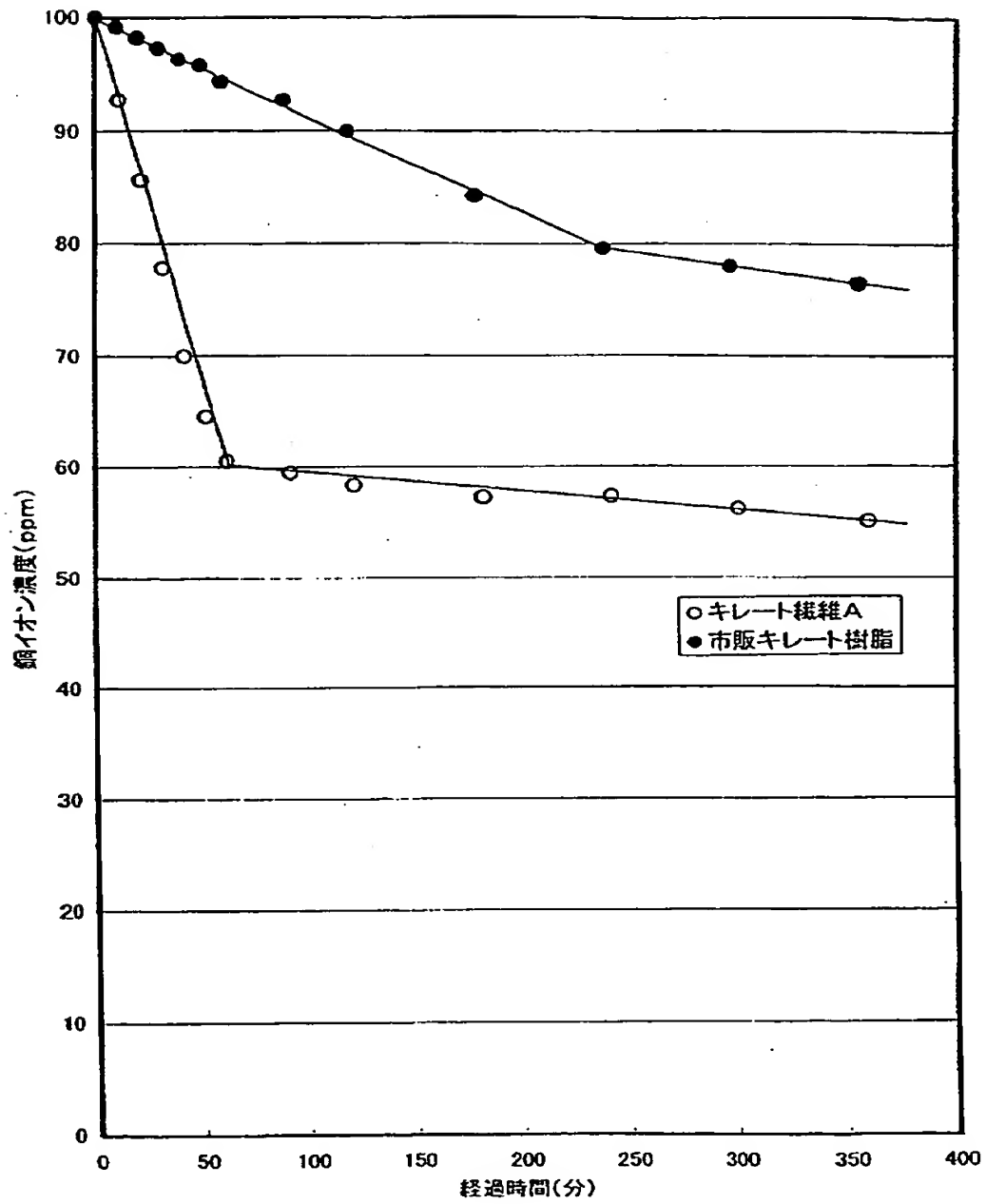
【図 1】



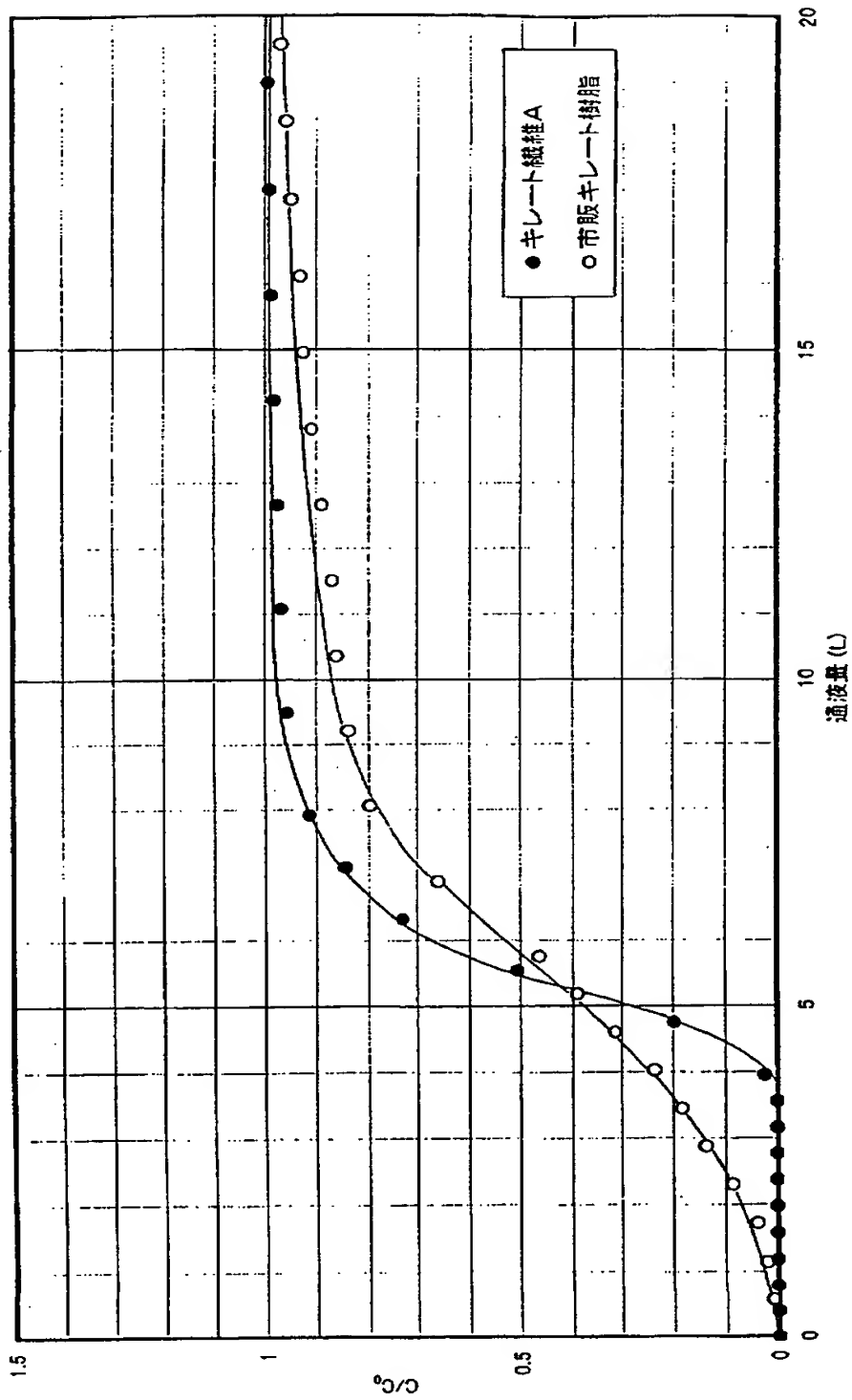
【図 2】



【図3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有害重金属イオン等に対して優れた捕捉性能を示す他、焼却処理などが容易であり、しかも簡単かつ安全・安価に製造することのできる繊維状の金属キレート材とその製法、並びにその利用技術の展開を図ること。

【解決手段】 天然繊維又は再生繊維の繊維分子中に、反応性二重結合とグリシジル基を分子中に有する架橋反応性化合物を介して、グリシジル基との反応性を有するアミノジカルボン酸、チオカルボン酸およびリン酸よりなる群から選択される少なくとも1種の金属キレート形成性化合物が結合した金属キレート形成性繊維とその製法を開示すると共に、該繊維を用いた金属イオンの捕捉法、更には当該金属の特性を有効に活用できる様にした金属キレート繊維を提供する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[592211194]

1. 変更年月日

1996年10月15日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号

氏 名

キレスト株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[596148629]

1. 変更年月日

1996年10月15日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号

氏 名

中部キレスト株式会社